

Санкт-Петербургский Государственный Университет
Физический факультет
Кафедра квантовой механики



**ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОПРАВКИ БОРА-ВАЙССКОПФА К
СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЕ УРОВНЕЙ ТЯЖЁЛЫХ АТОМОВ В
ГАУССОВОМ БАЗИСЕ**

Бакалаврская работа студента
дневного отделения
Просняка Сергея Дмитриевича

Научный руководитель:
к. ф. - м. н. **Скрипников Л. В.**

Рецензент:
д. ф. - м. н. **Письмак Ю. М.**

Санкт-Петербург
2018

Содержание

Введение	2
1 Постановка задачи	3
1.1 Сверхтонкое расщепление	3
1.2 Магнитная аномалия	4
2 Используемые методы	5
2.1 Метод Хартри-Фока-Дирака	5
2.2 Метод связанных кластеров	6
2.3 Теорема Гельмана-Фейнмана	7
3 Расчёты, результаты и выводы	8
3.1 Водородоподобный таллий $S1/2$	8
3.2 Нейтральный таллий $P1/2$	10
Заключение	11
Список литературы	12

Введение

Одним из вариантов проверки моделей фундаментальных взаимодействий являются прецизионные измерения свойств атомов, молекул и твёрдых тел. С помощью таких экспериментов удалось поставить ограничение на электрический дипольный момент электрона, позволяющее установить ограничения на параметры некоторых расширений стандартной модели. Одной из особенностей проведения исследований на таких системах является необходимость в высокоточном теоретическом расчёте коэффициента усиления – величины, связывающей ЭДМ электрона и атома. Основной трудностью при этом становится учёт электронной корреляции. Определить напрямую погрешность данного расчёта невозможно, однако способ оценки есть – используя те же методы расчёта электронной структуры вычислить другие свойства исследуемой системы и сравнить с экспериментом.

Зачастую, эти величины интересны и сами по себе, так как содержат информацию о свойствах самой системы и явлениях, в ней происходящих. Одной из них является константа сверхтонкого расщепления. Её можно измерить спектроскопическими методами для ионов, нейтральных атомов и молекул, в результате чего имеется большое количество данных для анализа и интерпретации.

При проведении высокоточных теоретических расчётов сверхтонкой структуры есть несколько нюансов. Для хорошего согласия с экспериментом нужно учитывать распределение заряда и намагниченности по атомному ядру, а также хорошо знать его магнитный момент. Кроме того, в случае нейтральной системы, критически важен учёт корреляции, а для многозарядных ионов заметный вклад вносят эффекты квантовой электродинамики.

Наиболее интересно с практической точки зрения вычисление магнитной аномалии, выражающейся через отношение констант сверхтонкого расщепления и магнитных моментов ядра, делённых на его спин. Если бы её удалось посчитать, то можно было бы узнать магнитные моменты короткоживущих ядер. Однако, эта величина сильно зависит от модели ядра и различий в распределении намагниченности, поэтому на данный момент этот способ не работоспособен. Тем не менее, выход из положения есть – как предложено в статье [8], нужно рассматривать отношение магнитных аномалий для двух различных электронных состояний одного атома. В этом случае неопределённости сокращаются, а отношение аномалий остаётся практически постоянным при различных расчётах. Используя этот факт, можно вычислить аномалию, а с её помощью извлечь искомый магнитный момент.

Кроме того, высокую чувствительность магнитной аномалии к различиям в распределении заряда и намагниченности можно было бы использовать для тестирования ядерных моделей, но это скорее задача для отдалённого будущего, так как задачи ядерных расчётов значительно сложнее электронных.

Подводя итог всему вышесказанному, можно констатировать, что изучение сверхтонкого расщепления и магнитных аномалий представляет значительный экспериментальный и теоретический интерес, и именно этому и посвящена данная работа.

1 Постановка задачи

1.1 Сверхтонкое расщепление

В данной работе полагается, что полный момент ядра определяется одним валентным нуклоном. Для заряда ядра использовано гауссово распределение. Для таллия полный момент ядра равен $1/2$, то есть валентный нуклон со спином $1/2$ имеет нулевой орбитальный момент. Исходя из этого было выбрано приближение, в котором валентный нуклон равномерно распределён по шару. В данном случае, эта модель эквивалентна модели равномерно намагниченного шара. Калибровка векторного потенциала выбрана кулоновская $\text{div } \vec{A} = 0$.

Согласно [1] спиновый вклад в сверхтонкую структуру описывается следующими формулами:

$$W = \int d^3r \cdot \psi^\dagger e(\vec{\alpha} \cdot \vec{A}(r)) \psi \quad (1)$$

$$\vec{A} = - \int d^3R \cdot \omega(\vec{R}) g_s(\vec{s} \times \nabla_r \frac{1}{|r - R|}) \quad (2)$$

$$\text{где} \quad \int d^3R \cdot \omega(R) = 1 \quad \int d^3r \cdot \psi^\dagger \psi = 1$$

$\omega(\vec{R})$ — квадрат модуля волновой функции нуклона

Поправка Бора-Вайскопфа ε обусловлена распределением намагниченности по ядру, Брейта-Розенталя δ распределением электрического заряда, а радиационная W_{rad} квантовой электродинамикой :

$$W = (1 - \varepsilon) \cdot W_{R_M=0} + W_{rad} = (1 - \varepsilon) \cdot (1 - \delta) \cdot W_{R_N=0, R_M=0} + W_{rad} \quad (3)$$

Энергия сверхтонкого подуровня определяется следующим образом:

$$W(F) = \frac{1}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)) A_{HFS} \quad (4)$$

Тогда формула для энергии перехода между соседними уровнями принимает вид:

$$\Delta E = E(F) - E(F-1) = F \cdot A_{HFS} \quad (5)$$

Не ограничивая общность, будем считать, что магнитный момент направлен вдоль оси z . Тогда векторный потенциал имеет вид (6) для точечного диполя и (7) для равномерно намагниченного шара с радиусом a .

$$\vec{A}(r) = \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}}{r^3} \quad (6)$$

$$\vec{A}(r) = \frac{4\pi}{3} M a^2 \frac{r_{\leq}}{r_{>}^2} \sin \theta \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\text{где} \quad \mu = \frac{4\pi}{3} a^3 M$$

Для водородоподобного таллия в основном состоянии можно записать аналитическое выражение для энергии перехода [4].

$$\Delta E = \frac{4}{3}\alpha(\alpha Z)^3 \frac{\mu}{\mu_N} \frac{m}{m_p} \frac{2I+1}{2I} mc^2 (H(\alpha Z)(1-\delta)(1-\varepsilon) + x_{rad}) \quad (8)$$

$$\delta = const \cdot R^{2\gamma-1}, \text{ где } \gamma = \sqrt{1 - (\alpha Z)^2} \quad (9)$$

1.2 Магнитная аномалия

Рассмотрим отношение констант свертонкой структуры для изотопов 1 и 2.

$$A_1 = A \frac{\mu_1}{I_1} (1 - \delta_1)(1 - \varepsilon_1) \quad (10)$$

$$A_2 = A \frac{\mu_2}{I_2} (1 - \delta_2)(1 - \varepsilon_2) \quad (11)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\mu_1 I_2 (1 - \delta_1)(1 - \varepsilon_1)}{\mu_2 I_1 (1 - \delta_2)(1 - \varepsilon_2)} = \frac{\mu_1 I_2}{\mu_2 I_1} (1 + {}^1\Delta^2) \quad (12)$$

Если бы различий между распределением заряда и намагниченности у изотопов не было, то ${}^1\Delta^2$ равнялась нулю, однако эксперименты показывают, что это не так. Соответственно, величину ${}^1\Delta^2$ называют магнитной аномалией.

Из формулы видно, что магнитный момент второго изотопа можно выразить через магнитный момент первого, если знать магнитную аномалию, однако, как было сказано во введении, она модельно зависима.

Рассмотрим теперь два электронных состояния a и b и используем тот факт, что отношение этих аномалий практически постоянно [8].

$$\frac{A_1[a]A_2[b]}{A_1[b]A_2[a]} = \frac{1 + {}^1\Delta^2[a]}{1 + {}^1\Delta^2[b]} = 1 + {}^1\delta^2[a, b] \quad (13)$$

$$\Delta[b] = \frac{\delta[a, b]}{r[a, b] - \delta[a, b] - 1} \quad (14)$$

где $r[a, b] = \Delta[a]/\Delta[b]$.

Из последней формулы видно, что аномалию b можно выразить через δ , опеределаемую из 4 экспериментов по измерению постоянных сверхтонкого расщепления, и отношение аномалий, которое можно вычислить с достаточно высокой степенью точности.

Кроме того, далее будет продемонстрировано, что при вычислении сама аномалия обладает высокой чувствительностью к отличиям распределения заряда и намагниченности. Это и позволяет предполагать, что в будущем её можно будет использовать для проверки ядерных моделей.

2 Используемые методы

2.1 Метод Хартри-Фока-Дирака

Атом таллия является тяжёлым элементом, поэтому, при его изучении, нельзя пренебречь релятивистскими эффектами. По этой причине, вместо нерелятивистского метода Хартри-Фока для решения уравнения Шрёдингера, приходится использовать метод Хартри-Фока-Дирака.

Следует отметить одно существенное различие между релятивистским и нерелятивистским случаями - при решении уравнения Дирака необходимо не допустить "вариационного коллапса связанного с наличием отрицательного спектра. С этой целью при сведении системы уравнений к матричной задаче необходимо проецировать решения на подпространство с положительной энергией.

Гамильтониан задачи имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (15)$$

где:

- \hat{h} - одноэлектронный гамильтониан Дирака, включающий в себя взаимодействие с ядром;
- $V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ - потенциал межэлектронного взаимодействия (может быть выбран в кулоновской, гаунтовской или брейтовской версии);

Как и в нерелятивистском случае, мы получаем систему уравнений Хартри-Фока:

$$\hat{h}^{HF}(\vec{r})\psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\psi_n(\vec{r}) \quad (16)$$

$$\hat{h}^{HF}(\vec{r}) = \hat{h}(\vec{r}) + \hat{J}(\vec{r}) - \hat{K}(\vec{r}) \quad (17)$$

где кулоновский и обменный операторы имеют вид:

$$\hat{J}(\vec{r})f(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N \int d\vec{r}' \psi_m^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \psi_m(\vec{r}') f(\vec{r}) \quad (18)$$

$$\hat{K}(\vec{r})f(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N \int d\vec{r}' \psi_m^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') f(\vec{r}') \psi_m(\vec{r}) \quad (19)$$

Первые N собственных значений оператора Фока соответствуют занятым электронным орбиталям, а остальные вакантным. В однодетерминантном приближении вакантные орбитали не имеют вклада в основное состояние, однако они используются в дальнейшем при учёте электронной корреляции.

При проведении расчётов по методу Хартри-Фока-Дирака в качестве вычислительной реализации использовался метод Рутана, заключающийся в разложении орбиталей по конечному числу базисных функций, в данном случае

гауссовых. Введение такого набора позволяет свести решение системы интегро-дифференциальных уравнений к спектральной матричной задаче. В релятивистском случае каждая компонента биспинора разлагается по этим функциям. Выбор именно гауссового набора обусловлен тем, что в нём относительно просто вычисляются двухэлектронные интегралы.

2.2 Метод связанных кластеров

Для учёта электронной корреляции в данной работе используется метод связанных кластеров. В его основе лежит экспоненциальный анзац для волновой функции:

$$|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi\rangle \quad (20)$$

где:

- $|\Phi\rangle$ - Хартри-Фоковская волновая функция;
- \hat{T} - оператор возбуждения;
- $|\Psi\rangle$ - точная волновая функция;

Оператор \hat{T} по определению является суммой одноэлектронного, двухэлектронного и т.д. операторов возбуждения:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (21)$$

В представлении вторичного квантования оператор \hat{T}_1 имеет следующий вид.

$$\hat{T}_1 = \sum_{\substack{i \in occ \\ b \in vac}} t_i^a \hat{a}^\dagger_i \hat{a}_i \quad (22)$$

где:

- - \hat{a}_i оператор уничтожения одноэлектронного занятого состояния;
- - \hat{a}^\dagger_i оператор рождения одноэлектронного вакантного состояния;
- - t_i^a скалярный коэффициент;

Явный вид волновой функции можно получить разложив экспоненту в ряд:

$$|\Psi\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \frac{1}{2}(\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2^2 + 2\hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots) + \dots)|\Phi\rangle \quad (23)$$

Для удобства ряд группируют так, чтобы члены, соответствующие возбуждениям одного порядка оказывались вместе:

$$|\Psi\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_2 + \dots)|\Phi\rangle \quad (24)$$

На самом деле, этот ряд является конечным, так как если в системе N электронов, то невозможно возбудить N+1 электрон. Тем не менее, при проведении

рачётов, в следствии громоздкости задачи приходится ограничиваться небольшим числом учтённых порядков возбуждений. Применяются следующие обозначения:

- CCS - $\hat{T} \approx \hat{T}_1$ (Coupled cluster with single amplitudes) ;
- CCSD - $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ (Cooupled Cluster Single Double) ;
- CCSD(T) - $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ (Cooupled Cluster Single Double Triple) с учётом поправки к энергии от трижды возбуждённых состояний по теории возмущений;

Важным преимуществом метода связанных кластеров по сравнению с другими методами учёта электронной корреляции является наличие размерной согласованности. Оно заключается в том, что независимо от того, сколько членов ряда \hat{T}_n мы учтём, энергия системы, состоящей из невзаимодействующих подсистем, будет равна сумме энергий этих подсистем.

2.3 Теорема Гельмана-Фейнмана

Рассмотрим однопараметрическое семейство гамильтонианов $\hat{H}(\lambda)$, каждому из которых соответствует энергия и волновая функция основного состояния (нормированная на единицу).

$$\hat{H}(\lambda)\Phi_\lambda(x) = E(\lambda)\Phi_\lambda(x) \quad (25)$$

Тогда имеет место следующая формула:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \Phi | \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} | \Phi \rangle \quad (26)$$

В данной работе теорема используется следующим образом: рассмотрим гамильтониан $\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{A}$. Тогда по формуле можно вычислить среднее значение:

$$\overline{A} = \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} \quad (27)$$

Преимущество этого несколько необычного подхода по сравнению с вычислением через редуцированную матрицу плотности заключается в том, что нужно знать только энергии при разных значениях параметров.

3 Расчёты, результаты и выводы

3.1 Водородоподобный таллий S1/2

При проведении расчётов в качестве КЭД поправки использовалось значение из статьи [4]. Значения электрических радиусов и магнитных моментов взяты из источника [10].

В первую очередь была произведена проверка, что δ зависит от зарядового радиуса по формуле 9, так как это хороший тест для используемого базиса. На рисунках 1 и 2 изображены, соответственно, зависимости сверхтонкого расщепления (без КЭД поправки) от зарядового радиуса и его же в степени из формулы при нулевом магнитном для Tl^{205} .

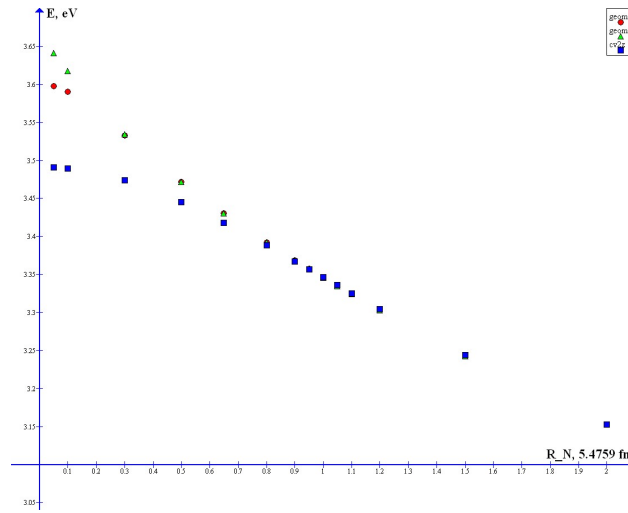


Рис. 1: Зависимость сверхтонкого расщепления от R_N при $R_M = 0$.

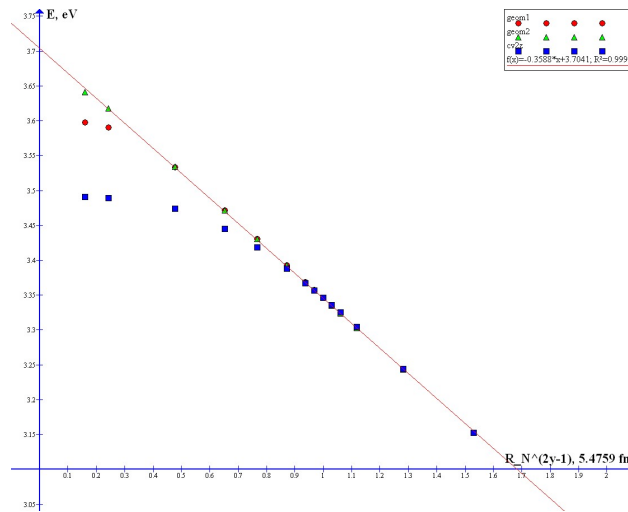


Рис. 2: Зависимость сверхтонкого расщепления от $R_N^{2\gamma-1}$ при $R_M = 0$.

Можно сделать вывод, что для того, чтобы правильно воспроизводить зависимость при малых радиусах базис должен быть достаточно полным в нуле.

Затем для каждого изотопа был построен график зависимости сверхтонкого расщепления от магнитного радиуса при "единичном" зарядовом. Из них были определены наиболее интересные магнитные радиусы.

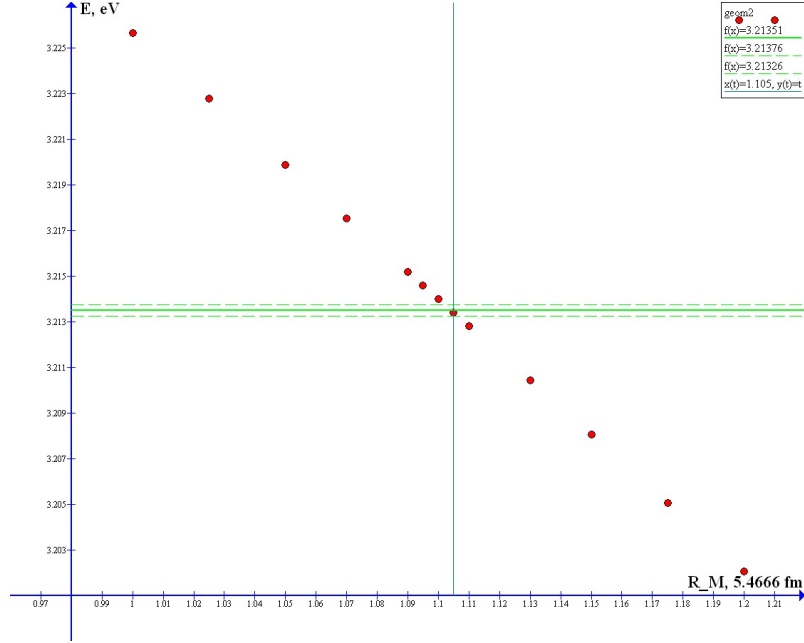


Рис. 3: Зависимость сверхтонкого расщепления Tl^{203} от R_M при $R_N = 1$.

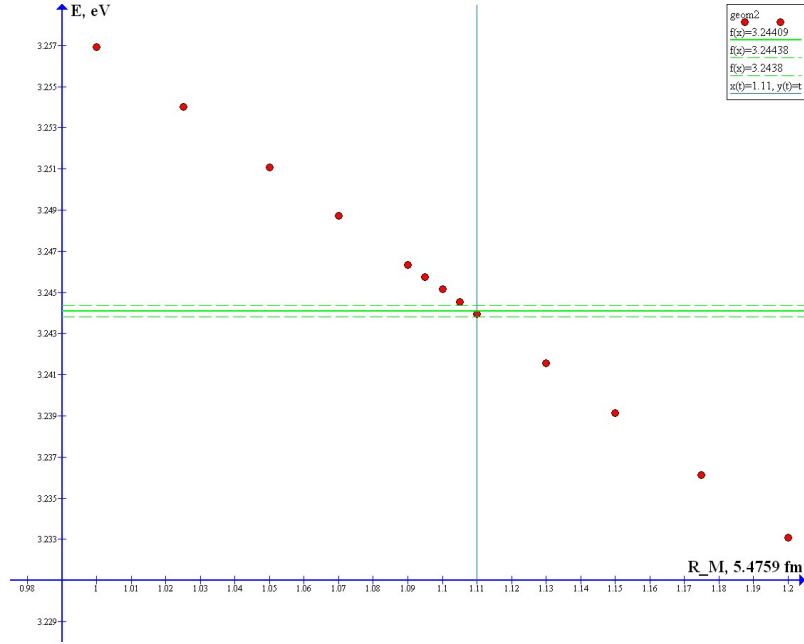


Рис. 4: Зависимость сверхтонкого расщепления Tl^{205} от R_M при $R_N = 1$.

После этого, была составлена таблица с магнитными аномалиями.

205v 203h	1,09	1,095	1,1	1,105	1,11
1,09	0,00014173	-4,16E-05	-0,0002251	-0,0004089	-0,0005929
1,095	0,00032532	0,0001419	-4,17E-05	-0,0002254	-0,0004095
1,1	0,00050920	0,00032578	0,00014214	-4,17E-05	-0,0002257
1,105	0,00069336	0,0005099	0,00032623	0,0001423	-4,17E-05
1,11	0,00087780	0,00069431	0,00051060	0,000326	0,0001425

Таблица 1: Магнитная аномалия.

По этой таблице можно сделать вывод, что аномалия имеет высокую чувствительность к разности магнитных радиусов изотопов, а сравнивая результаты с экспериментальным значением 0.0003 из [7] можно сказать, что магнитный радиус Tl^{205} больше магнитного радиуса Tl^{203} примерно на 0.038 фм. В будущем было бы интересно выяснить, насколько сильно разница средних радиусов зависит от выбранной модели ядра. В перспективе возможно использовать аномалию в качестве инструмента тестирования ядерных моделей, предсказывающих характеристики распределения намагниченности по ядру, в частности, среднеквадратичный магнитный радиус.

3.2 Нейтральный таллий P1/2

Здесь, в отличие от водородоподобного таллия, использовано значение электрического радиуса из программы [11] по умолчанию, а КЭД поправка не учитывается. Для наиболее интересных значений магнитного радиуса была вычислены A и ε для Tl^{205} .

R_M	0	1	1.09	1.1	1.105	1.11
HF	18805	18681	18663	18661	18660	18658
CCSD	21313	21160	21137	21134	21133	21132
CCSD(T)	20912	20766	20743	20741	20740	20739
+ остов	+589	+584	+583	+583	+583	+583
+ CCSDT(Q)	+55	+55	+55	+55	+55	+55
+ Брейт	-224	-224	-224	-224	-224	-224
Итого	21332	21181	21158	21156	21154	21153

Таблица 2: Постоянная сверхтонкого расщепления A , МГц.

R_M	1	1.09	1.1	1.105	1.11
HF	0.00659	0.00757	0.00768	0.00773	0.00779
CCSD	0.00719	0.00827	0.00838	0.00844	0.00851
CCSD(T)	0.00701	0.00807	0.00818	0.00824	0.00830
Итого	0.00710	0.00816	0.00827	0.00833	0.00840

Таблица 3: Поправка Бора-Вайскопфа.

Расчёты по методам Дирака-Хатри-Фока, CCSD, CCSD(T) проводились в базисе aae4z. В связи с большим размером базиса, часть остовных электронов при корреляционных расчётах пришлось заморозить. Для учёта вклада остовных электронов в искомые величины было проведено две серии расчётов в меньшем базисе asv3z. В одной серии вычислений был произведён полноэлектронный расчёт, а в другой были заморожены те же электроны, что и в большом базисе. Разность между этими величинами и даёт искомую поправку на остов. Учёт Брейтовского взаимодействия был произведён на уровне Хартри-Фока. Учёт вклада CCSDT(Q) был произведён в модели точечного ядра, поэтому в дальнейшем его нужно уточнить.

Сравнивая полученные результаты с экспериментальным значением, приведённом в [7] для постоянной сверхтонкого расщепления $A = 21310.8 \text{ MHz}$, можно сказать, что удалось добиться согласия с экспериментом на уровне порядка процента.

Заключение

Главный вывод данной работы заключается в том, что расчёты поправки Бора-Вайскопфа и магнитной аномалии можно успешно проводить с использованием гауссового базиса. В будущем это позволяет проводить вычисления этих величин не только для других атомов и ионов, но и молекул, для которых данные расчёты не производились.

В ближайших планах фигурирует усовершенствование описания ядра, а именно введение фермиевского распределения для электрического заряда и получения распределения намагниченности из решения уравнения Шрёдингера для валентного нуклона в потенциале Саксона-Вудса.

В плане сравнения с экспериментом, наиболее интересно будет вычислять отношение магнитных аномалий для различных электронных состояний изотопов, так как это позволит с достаточной точностью определять магнитные моменты короткоживущих ядер.

В отдалённой перспективе, магнитную аномалию будет возможно использовать для тонкого тестирования моделей ядра на предмет того, на сколько хорошо они воспроизводят различия для распределения намагниченности изотопов.

Список литературы

- [1] A. Bohr and V. F. Weisskopf, “The influence of the nuclear structure on the hyperfine structure of heavy elements”, *Phys. Rev.*, vol 77, pp. 94–98, 1950.
- [2] A. Bohr “Nuclear magnetic moments and hyperfine structure”, *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 331–335, 1951.
- [3] V. M. Shabaev, “Hyperfine structure of hydrogen-like ions”, *J. Phys. B*, vol. 27, pp. 5825–5832, 1994.
- [4] V. M. Shabaev, M. Tomasseli, T. K hl, A. N. Artemyev, and V. A. Yerokhin, “Ground-state hyperfine splitting of high-Z hydrogen-like ions”, *Phys. Rev. A*, vol 56, no. 1, pp. 62–65, 1997.
- [5] E. A. Konovalova, M. G. Kozlov, Yu. A. Demidov, and A.E. Barzakh “Calculation of thallium hyperfine anomaly”, *RAD Conference proceedings*, vol. 2, 2017.
- [6] A.-M. Martenson-Pendrill, “Magnetic moment distributions in Tl nuclei”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 12, pp. 2184–2187, 1995.
- [7] P. Beiersdorfer et al., *Phys. Rev. A* 64 (2001) 032506.
- [8] L. V. Skripnikov et al., *Phys. Lett. B*, vol. 779, pp. 324–330, 2018.
- [9] И. И. Собельман, “Введение в теорию атомных спектров”, ГИФМЛ, 1963.
- [10] <https://www-nds.iaea.org/>
- [11] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC16 (2016), written by H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue, and L. Visscher, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekstr m, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Fa hauer, T. Fleig, O. Fossgaard, A. S. P. Gomes, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Ilia , Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovsk y, O. Kullie, J. K. L rdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sa lek, B. Schimmelpfennig, J. Sikkema, A. J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, and S. Yamamoto (see <http://www.diracprogram.org>)